

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40873

(P2003-40873A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 7 D 241/42		C 0 7 D 241/42	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06	6 5 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-223867(P2001-223867)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 山本 弘志

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 岩隈 俊裕

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 AB15

CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 新規キノキサリン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

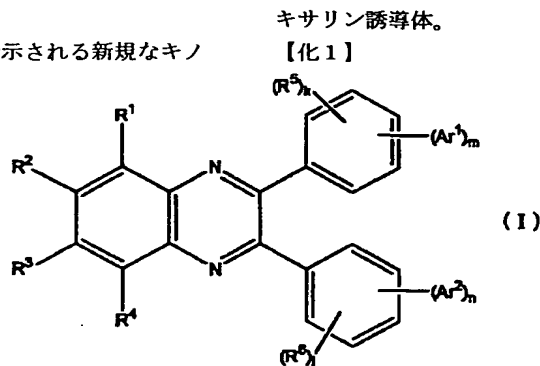
(57) 【要約】

【課題】 有機エレクトロルミネッセンス素子の高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が可能な新規なキノキサリン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有する新規なキノキサリン誘導体、並びに一对の電極間に有機発光層又は有機発光層を含む複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が前記特定の構造を有する新規なキノキサリン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で示される新規なキノ



（式中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。 $R^1 \sim R^6$  は、隣同士で互いに結合して環を形成していてもよく、置換されていてもよい。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、炭素数6～40のアリールスルフィニル基、シアノ基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。 $k$  及び  $l$  は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、 $m$  及び  $n$  は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。ただし、 $R^2$  及び  $R^3$  が同時に水素原子、フェニル基又はアルキル基置換フェニル基であり、かつ  $m = n = 0$  である場合を除く。）

【請求項2】 有機エレクトロルミネッセンス素子に含有される前記一般式（I）で表される請求項1に記載の新規なキノキサリン誘導体。

【請求項3】 一对の電極間に有機発光層又は有機発光層を含む複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が請求項1に記載の前記一般式（I）で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記一般式（I）で表されるキノキサリン誘導体を、主として発光帯域に含有させてなる請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記一般式（I）で表されるキノキサリン誘導体を、有機発光層に含有させてなる請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記有機化合物層が電子注入層を有し、該電子注入層が前記一般式（I）で表されるキノキサリン誘導体からなる請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なキノキサリン誘導及びそれを利用する有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化を達成できる新規なキノキサリン誘導及びそれを利用する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）に電子注入層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。しかし、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機層の剥離が発生したり、有機層と電極が結晶化し白濁化して発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。これを解決するための試みとして、米国特許第5077142号明細書に、有機EL素子の構成成分としてピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物、例えば、2, 3, 5, 6-テトラフェニルピラジン、2, 3, 4-トリフェニルキノリン及び2, 3-ジフェニルキノキサリンを用いることが記載されている。しかしながら、これらの化合物は融点が低いため、有機EL素子のアモルファス薄膜層として使用しても結晶化がすぐに起こり、ほとんど発光しなくなるという問題があった。また、通電により金属電極と有機層の剥離が発生し、有機EL素子の寿命が短くなるという問題があった。

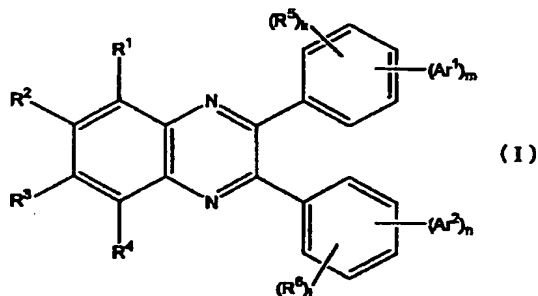
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、有機EL素子の高輝

度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が可能な新規キノキサリン誘導体及びそれを利用した有機EL素子を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する新規キノキサリン誘導体を、有機化合物層の少なくとも一層、特に、電子注入層に用いることにより、



(式中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、炭素数6～40のアリールスルフィニル基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。 $R^1 \sim R^6$  は、隣同士で互いに結合して環を形成していてもよく、置換されていてもよい。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、炭素数6～40のアリールスルフィニル基、シアノ基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。 $k$  及び  $l$  は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、 $m$  及び  $n$  は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。ただし、 $R^1$  及び  $R^2$  が同時に水素原子、フェニル基又はアルキル基置換フェニル基であり、かつ  $m=n=0$  である場合を除く。)

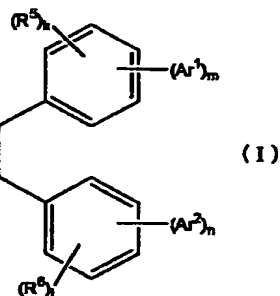
【0006】また、本発明は、一対の電極間に有機発光層又は有機発光層を含む複数層からなる有機化合物層を有する有機EL素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が前記一般式(I)で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機EL素子を提供するものである。

【0007】

高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機EL素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、下記一般式(I)で示される新規キノキサリン誘導体を提供するものである。

【化2】



【発明の実施の形態】本発明の前記一般式(I)で表される新規キノキサリン誘導体において、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、炭素数6～40のアリールスルフィニル基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。前記一般式(I)において、 $R^1 \sim R^6$  は、隣同士で互いに結合して環を形成していてもよく、置換されていてもよい。

【0008】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数6～40のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基などが挙げられる。炭素数1～6のアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

【0009】炭素数6～40のアリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基などが

挙げられる。炭素数1～6のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数1～6のアルキルスルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数6～40のアリールスルホニル基としては、フェニルスルホニル基、ビフェニルスルホニル基などが挙げられる。炭素数6～40のアリールスルフィニル基としては、フェニルスルフィニル基、ビフェニルスルフィニル基などが挙げられる。

【0010】置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、ピレニル基などが挙げられ、置換基としては、 $R^1 \sim R^6$ として例示したものと同一ものを挙げることができ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基などの炭素数1～6のアルキルチオ基、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基などの炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基などの炭素数1～6のアルキルスルホニル基などが挙げられる。

【0011】置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基としては、例えば、酸素原子を含むフリル基、硫黄原子を含むチエニル基、又は上記アリール基の一部の炭素原子を窒素に置き換えたもの、ピリジル基、キノリル基などが挙げられる。また、 $R^1 \sim R^6$ は、アミノ基を有してはならない。これは、電子輸送性を阻害するからである。

【0012】本発明の前記一般式(I)で表される新規キノキサリン誘導体において、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～40のアリールチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルスル

フィニル基、炭素数6～40のアリールスルホニル基、炭素数6～40のアリールスルフィニル基、シアノ基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基を表す。

【0013】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数6～40のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基などが挙げられる。

【0014】炭素数1～6のアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数6～40のアリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基などが挙げられる。炭素数1～6のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数1～6のアルキルスルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

【0015】炭素数1～6のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数1～6のアルキルスルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基などが挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。炭素数6～40のアリールスルホニル基としては、フェニルスルホニル基、ビフェニルスルホニル基などが挙げられる。炭素数6～40のアリールスルフィニル基としては、フェニルスルフィニル基、ビフェニルスルフィニル基などが挙

げられる。

【0016】シアノ基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、ピレニル基などが挙げられ、置換基としては、 $R^1 \sim R^6$ として例示したものと同一ものを挙げることができ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基などの炭素数1～6のアルキルチオ基、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基などの炭素数1～6のアルキルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基などの炭素数1～6のアルキルスルホニル基などが挙げられる。

【0017】置換もしくは無置換の炭素数6～40のヘテロアリール基としては、例えば、酸素原子を含むフリル基、硫黄原子を含むチエニル基、又は上記アリール基の一部の炭素原子を窒素に置き換えたもの、ピリジル基、キノリル基などが挙げられる。前記一般式(1)において、*k*及び*l*は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、*m*及び*n*は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。また、前記一般式(1)において、 $R^2$ 及び $R^3$ が同時に水素原子、フェニル基又はアルキル基置換フェニル基であり、かつ*m*=*n*=0である場合を除く。

【0018】本発明の有機EL素子は、有機発光層又は有機発光層を含む複数層からなる有機化合物層の少なくとも一層が、上記一般式(1)で表されるキノキサリン誘導体を含有するものであって、その素子構成としては、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／陰極型などが挙げられる。本発明の有機EL素子は、本発明のキノキサリン誘導体を、主として発光帯域に含有させると好ましく、有機発光層に含有させるとさらに好ましい。また、電子注入層が前記キノキサリン誘導体からなると特に好ましい。本発明の有機EL素子の素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点がある。また、一対の電極間に上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

【0019】ここで、本発明の有機EL素子として、陽

極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型を例にして説明する。本発明の素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。この有機EL素子の正極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmである。

【0020】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム-インジウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10～500nm、好ましくは50～200nmである。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0021】本発明の素子における発光層の発光材料としては、本発明の一般式(1)で表されるキノキサリン誘導体が好ましい。発行材料が本発明のキノキサリン誘導体である場合には、発光層の発光材料について、特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。上記多環縮合芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げることができる。具体的には、1, 1, 4, 4'-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン又は4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなどを

用いることができる。発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

【0022】本発明の有機EL素子の正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば $104 \sim 106 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物は、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0023】前記正孔伝達化合物としては、例えば、銅フタロシアニンや、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(3-メチルフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル(TPDA)、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン及びN, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニルなどが挙げられ、Si, SiC, CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0024】本発明の有機EL素子の電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明においては、電子注入材料として、本発明の一般式(I)で表されるキノキサリン誘導体を用いていることが好ましい。本発明の有機EL素子は、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有していてもよい。また、本発明の有機EL素子は、前記一般式(I)で表されるキノキサリン誘導体に加え還元性ドーパントを含有すると好ましい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質であり、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金

属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質であると好ましい。

【0025】さらに具体的な好ましい還元性ドーパントとしては、例えば、Na(仕事関数:  $2.36 \text{ eV}$ )、K(仕事関数:  $2.28 \text{ eV}$ )、Rb(仕事関数:  $2.16 \text{ eV}$ )及びCs(仕事関数:  $1.95 \text{ eV}$ )からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属、又はCa(仕事関数:  $2.9 \text{ eV}$ )、Sr(仕事関数:  $2.0 \sim 2.5 \text{ eV}$ )及びBa(仕事関数:  $2.52 \text{ eV}$ )からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が $2.9 \text{ eV}$ 以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのはCsである。

【0026】これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が $2.9 \text{ eV}$ 以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。またアルカリ金属の他にアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用しても同様な効果が得られ、アルカリ金属有機錯体、アルカリ土類金属有機錯体を用いても同様な効果が得られる。

【0027】本発明の有機EL素子は、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていると、電子注入性をさらに向上させることができる。アルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$

およびNaOが挙げられ、アルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS及びCaSeが挙げられ、アルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられ、アルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>及びBeF<sub>2</sub>などのフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0028】また、電子輸送層を構成する半導体としては、例えば、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるため、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0029】本発明の有機EL素子における電子注入層は、該キノキサリン誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。電子注入層は、一種又は二種以上の電子注入材料からなる一層で構成されてもよく、前記電子注入層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに、無機物であるp型-Si、p型-SiCの正孔注入材料、n型α-Si、n型α-SiCの電子注入材料を電子注入層に用いることができ、例えば、国際公開WO90/05998に開示されている無機半導体などが挙げられる。

【0030】次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0031】この薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の

種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～400℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0032】また、一对の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば、適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させて発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0033】このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧3～50V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。本発明の一般式(I)で表されるキノキサリン誘導体の代表例を以下に例示するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

【化3】

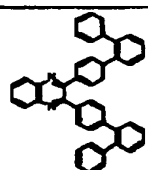
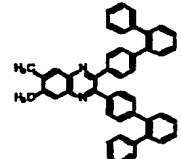
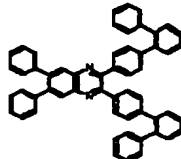
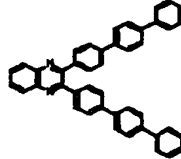
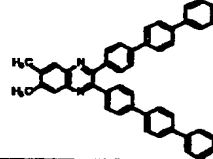
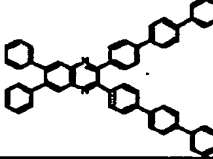
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	

【0034】  
【化4】

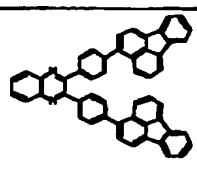
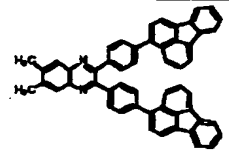
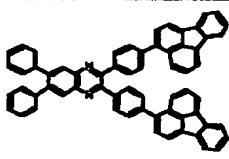
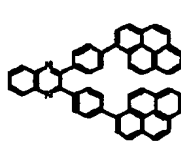
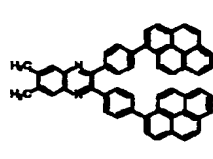
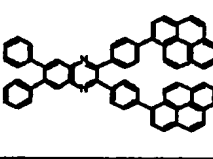
(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	

【0035】  
【化5】

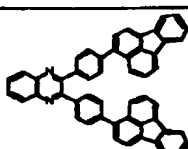
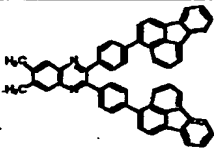
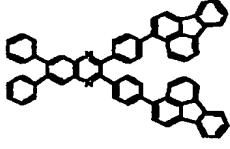
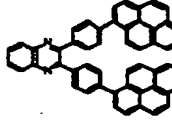
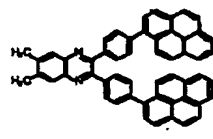
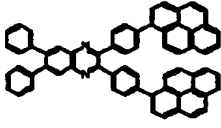


(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0036】  
【化6】

(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	

【0037】  
【化7】

(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

#### 【0038】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

##### 合成実施例1 (化合物(1))

・2, 3-ビス(4'-プロモフェニル)キノキサリンの合成

4, 4'-ジプロモベンジル5.0g (14mmol)、1, 2-フェニレンジアミン1.5g (14mmol)をアルゴンガス雰囲気下で、エタノール20ミリリットル中で、3.5時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶をエタノールで洗浄し、2, 3-ビス(4'-プロモフェニル)キノキサリン5.5g (収率93%)を得た。

・化合物(1)の合成

2, 3-ビス(4'-プロモフェニル)キノキサリン2.0g (4.5mmol)、1-ナフタレンボロン酸2.0g (12mmol)、テトラキス(トリフェニル)

ホスフィン)パラジウム0.21gをアルゴンガス雰囲気下で、1, 2-ジメトキシエタン50ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液20ミリリットル(40mmol)を加えて、7時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、トルエン、水で洗浄し、黄白色粉末を1.8g (収率75%)を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、前記化合物(1)であり、分子量534.21に対し、M/S=534であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS), 7.3-7.6(m, 12H), 7.7-8.0(m, 12H), 8.26(m, 2H)

#### 【0039】合成実施例2 (化合物(8))

・化合物(8)の合成

合成実施例1において、1-ナフタレンボロン酸の代わりに2-ナフタレンボロン酸を用いた以外は同様にして化合物(8)2.1g (収率87%)を得た。このものは、MS分析の結果、前記化合物(8)であり、分子量534.21に対し、M/S=534であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS), 7.48(m, 2H), 7.6-7.9(m, 22H), 8.22(m, 2H)

#### 【0040】合成実施例3 (化合物(2))

・1, 2-ビス(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-エタン-1, 2-ジオンの合成

4, 4'-ジプロモベンジル2.0g (5.4mmol)、1-ナフタレンボロン酸2.4g (14mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25gをアルゴンガス雰囲気下で、トルエン50ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液20ミリリットルを加えた。そして、4時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で溶媒を留去した。得られた結晶をエタノールで洗浄し、1, 2-ビス(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-エタン-1, 2-ジオン2.5g (収率99%)を得た。

・化合物(2)の合成

1, 2-ビス(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-エタン-1, 2-ジオン3.1g (6.8mmol)、4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミン0.92g (6.8mmol)をエタノール30ミリリットル中で、6時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶をエタノールで洗浄し、化合物(2)2.7g (収率72%)を得た。このものは、MS分析の結果、前記化合物(2)であり、分子量562.24に対し、M/S=562であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS), 2.54(s, 6H), 7.3-8.0(m, 24H)

#### 【0041】合成実施例4 (化合物(4))

・化合物(4)の合成

合成実施例3において、4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミンの代わりに、2, 3-ジアミノナフタレンを用いた以外は同様にして、化合物(4) 3.4 g (収率95%)を得た。このものは、MS分析の結果、前記化合物(4)であり、分子量634.24に対し、 $M/S=634$ であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 7.3-7.7 (m, 14H), 7.8-8.0 (m, 10H), 8.15 (m, 2H), 8.8 (s, 2H)

#### 【0042】合成実施例5 (化合物(5))

##### ・化合物(5)の合成

合成実施例3において、4, 5-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミンの代わりに、9, 10-ジアミノナフタレンを用いた以外は同様にして、化合物(5) 3.5 g (収率82%)を得た。このものは、MS分析の結果、前記化合物(5)であり、分子量634.24に対し、 $M/S=634$ であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 7.4-7.7 (m, 10H), 7.8-8.1 (m, 18H), 8.75 (m, 2H)

#### 【0043】合成実施例6 (化合物(3))

##### ・6, 7-ジブロモ-2, 3-ビス-(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-キノキサリンの合成

1, 2-ビス-(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-エタン-1, 2-ジオン 2.0 g (2.9 mmol)、4, 5-ジブロモ-1, 2-フェニレンジアミン 1.1 g (4.3 mmol) をエタノール 20 ミリリットル中で、24 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶をエタノールで洗浄し、6, 7-ジブロモ-2, 3-ビス-(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-キノキサリン 2.8 g (収率99%)を得た。

##### ・化合物(3)の合成

6, 7-ジブロモ-2, 3-ビス-(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-キノキサリン 2.8 g (4.0 mmol)、フェニルボロン酸 1.3 g (11 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.13 g をアルゴンガス雰囲気下で、1, 2-ジメトキシエタン 30 ミリリットルに溶かし、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 15 ミリリットルを加えて、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で溶媒を留去した。得られた結晶をエタノールで洗浄し、化合物(3)

2.6 g (収率94%)を得た。このものは、MS分析の結果、化合物(3)であり、分子量686.27に対し、 $M/S=686$ であった。また、NMR測定を行ったところ、以下の結果であった。

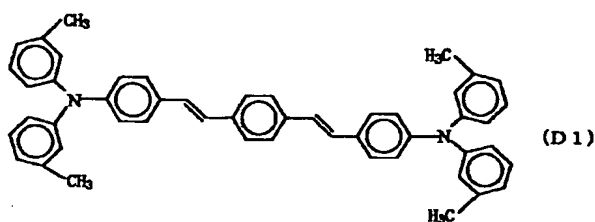
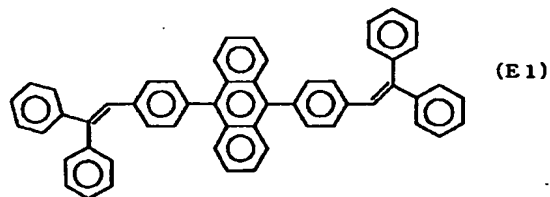
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), 7.1-7.3 (m, 10H), 7.3-7.6 (m, 10H), 7.7-8.0 (m, 12H), 8.34 (s, 2H)

#### 【0044】応用実施例1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をインプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60 nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、このTPD232膜上に膜厚20 nmの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(NPD膜)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40 nmの下記ホスト材料(E1)を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、スチリル基を有する下記アミン化合物(D1)を(E1)に対し重量比3:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10 nmの6, 7-ジメチル-2, 3-ビス(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-キノキサリン(DMNPQ)を薄膜状に成膜した。DMNPQ膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とDMNPQを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてDMNPQ:Li膜(膜厚10 nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。この素子は、直流電圧6.0 Vで発光輝度118 cd/m<sup>2</sup>、発光効率9.95 cd/Aの青色発光が得られた。初期1000 cd/m<sup>2</sup>にて一定電流駆動を行ったところ輝度が半減する時間(半減寿命)2000時間(初期500 cd/m<sup>2</sup>換算では4000時間)であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0045】

##### 【化8】



#### 【0046】応用実施例2

応用実施例1において、DMNPQの代わりに、2, 3-ビス(4-ナフタレン-1-イルフェニル)-キノキサリン(NPQ1)を用いた以外は同様にして有機EL素子を製造した。また、直流電圧7.5Vとした以外は応用実施例1と同様にして、発光輝度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した結果を表1に示す。

#### 【0047】応用実施例3

応用実施例1において、DMNPQの代わりに、2, 3-ビス(4-ナフタレン-2-イルフェニル)-キノキサリン(NPQ2)を用いた以外は同様にして有機EL素子を製造した。また、直流電圧6.5Vとした以外は応用実施例1と同様にして、発光輝度、発光効率、半

減寿命を測定し、発光色を観察した結果を表1に示す。

#### 【0048】比較例1

応用実施例1において、DMNPQの代わりに、2, 3, 6, 7-テトラフェニルキノキサリン(TPQ)を用いた以外は同様にして有機EL素子を製造した。この素子は、直流電圧15.0Vで、発光最大波長は475nm、発光輝度88cd/m<sup>2</sup>、発光効率0.1cd/Aの青色発光が得られた。初期500cd/m<sup>2</sup>にて一定電流駆動を行ったところ通電後、24時間で発光なくなり、短絡箇所が生じていた。これは、TPQが結晶化したことによる。これらの結果を表1に示す。

#### 【0049】

【表1】

表 1

	電子注入層の材料	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (初期500cd/m <sup>2</sup> 換算)
応用実施例1	DMNPQ	6.0	1.20	118	9.95	4000
応用実施例2	NPQ1	7.5	2.50	135	5.40	2000
応用実施例3	NPQ2	6.5	2.50	144	5.76	2000
比較例1	TPQ	15.0	18.3	88	0.1	24時間で発光せず、短絡が生じた

#### 【0050】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の新規キノキサリン誘導体は、有機EL素子の構成成分として有用な新規な化合物である。このキノキサリン誘導体

を有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、有機EL素子の高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が可能である。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*Machine  
translation*

(11)Publication number : 2003-040873

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

---

(51)Int.Cl.

C07D241/42  
C09K 11/06  
H05B 33/14  
H05B 33/22

---

(21)Application number : 2001-223867

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROSHI  
IWAKUMA TOSHIHIRO  
MATSUURA MASAhide

---

(54) NEW QUINOXALINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new quinoxaline derivative by which brightness of organic electroluminescent elements and efficiency of luminescence thereof can be heightened and long life of these elements can be attained by improvement of deposition of electrodes and to provide an organic electroluminescent element utilizing the derivative.

SOLUTION: This new quinoxaline derivative has a specific structure. This organic electroluminescent element has an organic luminescent layer or an organic luminescent layer composed of a plurality of layers containing an organic luminescent layer between a pair of electrodes and contains the new quinoxaline derivative in which at least one layer of the organic compound layer has the specific structure.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

---

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 02:53:38 JST 11/02/2006

Dictionary: Last updated 09/29/2006 / Priority: 1. Chemistry / 2. Electronic engineering

---

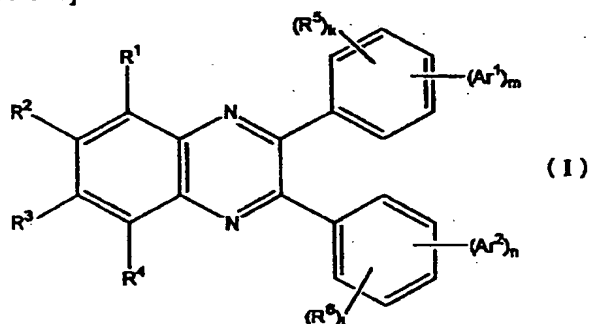
**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The new quinoxaline derivative shown with a following general formula (I).

[Formula 1]



the inside of a formula, and R1-R6 -- respectively -- independent -- a hydrogen atom and a halogen atom -- The alkyl group of a carbon number 1-6, the alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-20, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced / the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, a cyano group, displacement, or /, displacement, or ] is expressed. R1-R4 It may combine with each other into next doors, the ring may be formed, and you may be replaced. Independently Ar1 and Ar2, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of a carbon number 1-6, The alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-40, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, the aryl group of the carbon number 6-40 which may have a cyano group, displacement or ] is expressed. k and l express the integer of 0-2 independently, respectively, and m and n express the integer of 0-5 independently,

respectively. However, R2 and R3 Except for the case where it is a hydrogen atom, a phenyl group, or an alkyl-group displacement phenyl group simultaneously, and is  $m=n=0$ .

[Claim 2] The new quinoxaline derivative according to claim 1 expressed with said general formula (I) contained in an organic electroluminescence element.

[Claim 3] It is the organic EREKURO luminescence element which has the organic compound layer which consists of two or more layers which contain an organic luminous layer or an organic luminous layer in inter-electrode [ a pair of ]. The organic electroluminescence element containing the quinoxaline derivative by which at least one layer of this organic compound layer is expressed with said general formula (I) according to claim 1.

[Claim 4] The organic electroluminescence element according to claim 3 which makes an emission band region mainly come to contain the quinoxaline derivative expressed with said general formula (I).

[Claim 5] The organic electroluminescence element according to claim 3 or 4 which makes an organic luminous layer come to contain the quinoxaline derivative expressed with said general formula (I).

[Claim 6] The organic electroluminescence element according to claim 3 which consists of a quinoxaline derivative by which said organic compound layer has an electronic injection layer, and this electronic injection layer is expressed with said general formula (I).

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescence element using the new quinoxaline induction and new it which can attain high-intensity-izing, high-luminous-efficiency-izing, and the long-term stabilization by the adhesion improvement of an electrode especially about the organic electroluminescence element using new quinoxaline induction and new it. It is.

[0002]

[Description of the Prior Art] The trial which forms an electronic injection layer in an organic electroluminescence element (the following, organic EL device), and raises luminous efficiency to it has been made conventionally. However, although formation of exciplex was seen or high-intensity luminescence was obtained, there was a fault that a luminescence life was short. Moreover, since exfoliation of a metal electrode and an organic layer occurred by prolonged energization, or an organic layer and an electrode crystallize and nebula-ized and luminescent brightness fell, such a phenomenon needed to be prevented. As a trial of eye \*\* solve this, they are a pyrazine compound, a quinoline compound, and a quinoxaline compound as a composition component of an organic EL device to a U.S. Pat. No. 5077142 Description. For example, using 2, 3, 5, 6-tetra-phenyl pyrazine, 2, 3, and 4-triphenyl quinoline and 2, and 3-diphenyl quinoxaline is indicated. However, since these compounds had the low fusing point, even if it used it as an amorphous film layer of an organic EL device, crystallization took place immediately, and there was a problem of stopping almost emitting light. Moreover, exfoliation of a metal electrode and an organic layer occurred by energization, and



there was a problem that the life of an organic EL device became short.

[0003]

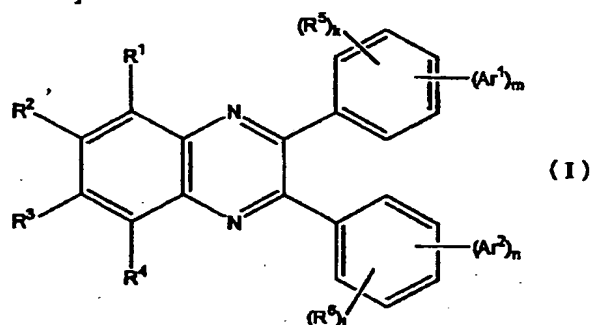
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in order to solve the aforementioned technical problem, and it aims at offering the organic EL device using the new quinoxaline derivative and new it in which high-intensity-izing of an organic EL device, high-luminous-efficiency-izing, and the reinforcement by the adhesion improvement of an electrode are possible.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, the new quinoxaline derivative which has specific structure by [ of an organic compound layer ] using for an electronic injection layer much more especially at least It found out that the organic EL device with which high-intensity-izing, high-luminous-efficiency-izing, and the long-term stabilization by the adhesion improvement of an electrode were attained was obtained. This invention is completed based on this knowledge.

[0005] That is, this invention offers the new quinoxaline derivative shown with a following general formula (I).

[Formula 2]



the inside of a formula, and R1-R6 -- respectively -- independent -- a hydrogen atom and a halogen atom -- The alkyl group of a carbon number 1-6, the alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-20, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced / the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, a cyano group, displacement, or /, displacement, or ] is expressed. R1-R4 It may combine with each other into next doors, the ring may be formed, and you may be replaced. Independently Ar1 and Ar2, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of a carbon number 1-6, The alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-40, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, the aryl group of the carbon number 6-40 which may have a cyano group, displacement or ] is expressed. k and l express

the integer of 0-2 independently, respectively, and m and n express the integer of 0-5 independently, respectively. However, R2 and R3 Except for the case where it is a hydrogen atom, a phenyl group, or an alkyl-group displacement phenyl group simultaneously, and is  $m=n=0$ .

[0006] Moreover, this invention is an organic EL device which has the organic compound layer which consists of two or more layers which contain an organic luminous layer or an organic luminous layer in inter-electrode [ a pair of ], and offers the organic EL device containing the quinoxaline derivative by which at least one layer of this organic compound layer is expressed with said general formula (I).

[0007]

[Embodiment of the Invention] in the new quinoxaline derivative expressed with said general formula (I) of this invention – R1 -R6 Independently, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of a carbon number 1-6, The alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-20, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced / the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, a cyano group, displacement, or /, displacement, or ] is expressed. In said general formula (I), it is R1-R4. It may combine with each other into next doors, the ring may be formed, and you may be replaced.

[0008] Fluorine, chlorine, bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As an alkyl group of a carbon number 1-6, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl machine, a hexyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example. As an alkoxy group of a carbon number 1-6, a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy machine, a pentyloxy machine, a hexyloxy machine, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example. As an aryloxy group of a carbon number 6-40, a phenoxy group, a biphenyl oxy-group, etc. are mentioned, for example. As an alkylthio group of a carbon number 1-6, a methyl thio machine, an ethyl thio machine, a propyl thio machine, a butyl thio machine, a pentyl thio machine, a hexyl thio machine, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example.

[0009] As an aryl thio machine of a carbon number 6-40, a phenylthio machine, a biphenyl thio machine, etc. are mentioned, for example. As an alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfonyl group, an ethyl sulfonyl group, a propyl sulfonyl group, a butyl sulfonyl group, a pentyl sulfonyl group, a hexyl sulfonyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number. As an alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfinyl group, an ethyl sulfinyl group, a propyl sulfinyl group, a butyl sulfinyl group, a pentyl sulfinyl group, a hexyl sulfinyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number. As an aryl sulfonyl

group of a carbon number 6-40, a phenyl sulfonyl group, a biphenyl sulfonyl group, etc. are mentioned. As an aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, a phenyl sulfinyl group, a biphenyl sulfinyl group, etc. are mentioned.

[0010] As an aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ displacement or ] For example, they are mentioned by a phenyl group, a biphenyl machine, a naphthyl group, a fluoran TENIRU machine, the pyrenyl machine, etc., and as a substituent R1 -R6 The same thing as the thing which illustrated by carrying out can be mentioned. The alkoxy group of the carbon number 1-6 of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy machine, an iso butoxy machine, a t-butoxy machine, a sec-butoxy machine, etc., The alkylthio group of the carbon number 1-6 of halogen atoms, such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, a nitro group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxyl group, a methyl thio machine, an ethyl thio machine, a propyl thio machine, a butyl thio machine, a pentyl thio machine, a hexyl thio machine, etc., The alkyl sulfinyl group of the carbon numbers 1-6, such as a methyl sulfinyl group, an ethyl sulfinyl group, a propyl sulfinyl group, a butyl sulfinyl group, a pentyl sulfinyl group, and a hexyl sulfinyl group, The alkyl sulfonyl group of the carbon numbers 1-6, such as a methyl sulfonyl group, an ethyl sulfonyl group, a propyl sulfonyl group, a butyl sulfonyl group, a pentyl sulfonyl group, and a hexyl sulfonyl group, etc. is mentioned.

[0011] As a hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ displacement or ], a thing, a pyridyl machine, a quinolyl machine, etc. which transposed some carbon atoms of the furil machine containing an oxygen atom, the thienyl group containing a sulfur atom, or the above-mentioned aryl group to nitrogen are mentioned, for example. Moreover, R1-R6 Don't have an amino group. This is because electronic transportability is checked.

[0012] In the new quinoxaline derivative expressed with said general formula (I) of this invention, / Ar1 and Ar2 Independently, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of a carbon number 1-6, The alkoxy group of a carbon number 1-6, the aryloxy group of a carbon number 6-40, The alkylthio group of a carbon number 1-6, the aryl thio machine of a carbon number 6-40, The alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6, the alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6, The hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ the aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, the aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, the aryl group of the carbon number 6-40 which may have a cyano group, displacement, or ] is expressed.

[0013] Fluorine, chlorine, bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As an alkyl group of a carbon number 1-6, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl machine, a hexyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example. As an alkoxy group of a carbon number 1-6, a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy machine, a pentyloxy machine, a hexyloxy machine, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example. As an aryloxy group of a carbon number 6-40, a phenoxy group, a biphenyl oxy-group, etc. are mentioned, for example.

[0014] As an alkylthio group of a carbon number 1-6, a methyl thio machine, an ethyl thio machine, a propyl thio machine, a butyl thio machine, a pentyl thio machine, a hexyl thio machine, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number, for example. As an aryl thio machine of a carbon number 6-40, a phenylthio machine, a biphenyl thio machine, etc. are mentioned, for example. As an alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfonyl group, an ethyl sulfonyl group, a propyl sulfonyl group, a butyl sulfonyl group, a pentyl sulfonyl group, a hexyl sulfonyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number. As an alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfinyl group, an ethyl sulfinyl group, a propyl sulfinyl group, a butyl sulfinyl group, a pentyl sulfinyl group, a hexyl sulfinyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number.

[0015] As an alkyl sulfonyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfonyl group, an ethyl sulfonyl group, a propyl sulfonyl group, a butyl sulfonyl group, a pentyl sulfonyl group, a hexyl sulfonyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number. As an alkyl sulfinyl group of a carbon number 1-6 For example, a methyl sulfinyl group, an ethyl sulfinyl group, a propyl sulfinyl group, a butyl sulfinyl group, a pentyl sulfinyl group, a hexyl sulfinyl group, etc. may be mentioned, and the shape of a normal chain, and annular or the thing which has branching of three or more things is sufficient as a carbon number. As an aryl sulfonyl group of a carbon number 6-40, a phenyl sulfonyl group, a biphenyl sulfonyl group, etc. are mentioned. As an aryl sulfinyl group of a carbon number 6-40, a phenyl sulfinyl group, a biphenyl sulfinyl group, etc. are mentioned.

[0016] As an aryl group of the carbon number 6-40 which may have a cyano group For example, they are mentioned by a phenyl group, a biphenyl machine, a naphthyl group, a fluoran TENIRU machine, the pyrenyl machine, etc., and as a substituent R1 -R6 The same thing as the thing which illustrated by carrying out can be mentioned. The alkoxy group of the carbon number 1-6 of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy machine, an iso butoxy machine, a t-butoxy machine, a sec-butoxy machine, etc., The alkylthio group of the carbon number 1-6 of halogen atoms, such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, a nitro group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxyl group, a methyl thio machine, an ethyl thio machine, a propyl thio machine, a butyl thio machine, a pentyl thio machine, a hexyl thio machine, etc., The alkyl sulfinyl group of the carbon numbers 1-6, such as a methyl sulfinyl group, an ethyl sulfinyl group, a propyl sulfinyl group, a butyl sulfinyl group, a pentyl sulfinyl group, and a hexyl sulfinyl group, The alkyl sulfonyl group of the carbon numbers 1-6, such as a methyl sulfonyl group, an ethyl sulfonyl group, a propyl sulfonyl group, a butyl sulfonyl group, a pentyl sulfonyl group, and a hexyl sulfonyl group, etc. is mentioned.

[0017] As a hetero aryl group of the carbon number 6-40 which is not replaced [ displacement or ], a thing, a pyridyl machine, a quinolyl machine, etc. which transposed some carbon atoms of the furil

machine containing an oxygen atom, the thienyl group containing a sulfur atom, or the above-mentioned aryl group to nitrogen are mentioned, for example. In said general formula (I), k and l express the integer of 0-2 independently, respectively, and m and n express the integer of 0-5 independently, respectively. Moreover, in said general formula (I), it is R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>. Except for the case where it is a hydrogen atom, a phenyl group, or an alkyl-group displacement phenyl group simultaneously, and is m=n=0.

[0018] The organic compound layer which consists of two or more layers containing an organic luminous layer or an organic luminous layer at least the organic EL device of this invention further The quinoxaline derivative expressed with the above-mentioned general formula (I) is contained, and an anode / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode, an anode / luminous layer / electronic injection layer / cathode, an anode / hole injection layer / luminous layer / cathode, an anode / luminous layer / cathode type is mentioned as the element composition. When it makes an emission band region mainly contain the quinoxaline derivative of this invention, it is desirable, and when an organic luminous layer is made to contain the organic EL device of this invention, it is still more desirable. Moreover, it is desirable especially when an electronic injection layer consists of said quinoxaline derivative. In the element composition of the organic EL device of this invention, although neither a hole injection layer nor an electronic injection layer is required, the element which has these layers has the advantage whose luminescent ability improves. Moreover, you may make it pinch in the form where it made inter-electrode [ a pair of ] mix the above-mentioned hole injection layer, a luminous layer, and an electronic injection layer. Furthermore, in order to make each component exist stably, you may produce a mixed layer using binders, such as a high molecular compound.

[0019] Here, as an organic EL device of this invention, an anode / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode type is made into an example, and is explained. As for the element of this invention, being supported by the substrate is desirable. About this substrate, there is no restriction in particular and what consists of glass, transparent plastics, quartz, etc. can be used that what is necessary is just what is commonly used by the conventional organic EL device. What uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and these mixtures of a work function as electrode material as a positive electrode of this organic EL device is used preferably. As an example of such electrode material, conductive transparent material, such as metals, such as Au, CuI, ITO, SnO<sub>2</sub>, and ZnO, is mentioned. This positive electrode can produce such electrode material by making a thin film form by methods, such as vacuum evaporation and sputtering. When taking out luminescence from this electrode, it is desirable to make permeability larger than 10%, and below hundreds of ohms / \*\* of the sheet resistance as an electrode are desirable. Although thickness is furthermore based also on material, 10nm - 1 micrometer are usually 10-200nm preferably.

[0020] What, on the other hand, uses the small (4eV or less) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and these mixtures of a work function as electrode material as a cathode is used. As an example of such electrode material Sodium, a sodium potassium alloy, magnesium, a

magnesium silver alloy, lithium, magnesium / copper mixture, a magnesium indium alloy, aluminum/aluminum  $2O_3$ , indium, an aluminium-lithium alloy, etc. are mentioned. The cathode can produce such electrode material by making a thin film form by methods, such as vacuum evaporation and sputtering. Moreover, below hundreds of ohms /  $\square$  of the sheet resistance as an electrode are desirable, and 10-500nm of thickness is usually 50-200nm preferably. In addition, in order to make luminescence penetrate, if either the anode of an organic EL device or a cathode is transparent or translucent, it improves [ luminous efficiency ] and is convenient.

[0021] As a luminescent material of the luminous layer in the element of this invention, the quinoxaline derivative expressed with the general formula (I) of this invention is desirable. Especially when issue material is the quinoxaline derivative of this invention, about the luminescent material of a luminous layer, it is not restricted, and arbitrary things can be conventionally chosen and used out of a well-known compound. As this luminescent material, good compounds of thin film formation nature, such as fluorescent brighteners, such as a polycyclic condensed ring aromatic compound compound, a benzoxazole system, a benzothiazole system, and a benzimidazole system, a metal chelation OKISANOIDO compound, and a JISUCHIRIRU benzenoid compound, can be used, for example. As the above-mentioned polycyclic condensed ring aromatic compound compound, the condensed-ring photogene containing anthracene, naphthalene, phenanthrene, pyrene, chrysene, and a perylene frame, other condensed-ring photogene containing about eight condensed ring, etc. can be mentioned, for example. Specifically, 1, 1, 4, and 4-tetra-phenyl 1,3-butadiene or 4, and 4'-(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl etc. can be used. A luminous layer may consist of one layer which consists of these luminescent material kinds or two sorts or more, and may laminate the luminous layer which turns into said luminous layer from the compound of another kind.

[0022] By the hole injection layer of the organic EL device of this invention consisting of a positive hole transfer compound, having the function to transmit the positive hole poured in from the anode to a luminous layer, and making this hole injection layer intervene between an anode and a luminous layer The electron which many positive holes were poured into the luminous layer by the lower electric field, and was further poured into the luminous layer from the cathode or the electronic injection layer is accumulated by the interface in a luminous layer with the barrier of the electron which exists in the interface of a luminous layer and a hole injection layer, and turns into an element which was excellent in luminescent ability – luminous efficiency improves. [ the positive hole transfer compound used for such a hole injection layer ] When it has been arranged inter-electrode [ which was able to give the electric field / two ] and a positive hole is poured in from an anode, what may transmit a positive hole to a luminous layer appropriately, and has the hole mobility of  $10^{-6} \text{cm}^2 / \text{V}$ , and a second at least at the time of electric field impression of 104 - 106 V/cm is suitable. If this positive hole transfer compound has the aforementioned desirable character, there will be no restriction in particular, and in photoconductive material, arbitrary things can be conventionally chosen and used out of what is commonly used as a charge pouring transportation material of a positive hole, or the well-known thing used for the hole injection layer of an organic EL device.

[0023] As said positive hole transfer compound, for example Copper phthalocyanine, and N, N, N',

the - tetra-phenyl 4, an N'4'-diamino phenyl, N and N'-diphenyl N, N'- JI (3-methylphenyl)-4, 4'-diamino biphenyl (TPDA), 2 and 2-bis(4-G p-tolylamino phenyl) propane, 1, and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane and N, N, N', the - tetra p-tolyl 4, N'4'-diamino biphenyl, etc. are mentioned. The crystal of inorganic substance semiconductors, such as Si, SiC, and CdS, and an amorphous material can also be used. A hole injection layer may consist of one layer which consists of these hole injection material kinds or two sorts or more, and may laminate the hole injection layer which turns into said hole injection layer from the compound of another kind.

[0024] The electronic injection layer of the organic EL device of this invention consists of electron injection material, and has the function to transmit the electron poured in from the cathode to a luminous layer. In this invention, it is desirable to use the quinoxaline derivative expressed with the general formula (I) of this invention as an electron injection material. The organic EL device of this invention may contain the reducing dopant to the field, or the cathode and the interface field of an organic layer to which an electron is conveyed. Moreover, when the organic EL device of this invention contains a reducing dopant in addition to the quinoxaline derivative expressed with said general formula (I), it is desirable. If a reducing dopant is a substance to which an electronic transportability compound is made as for reduction here and it has reducing [ fixed ] They are used by various things and For example, an alkali metal, an alkaline earth metal, The oxide of a rare earth metal and an alkali metal, halide of an alkali metal, It is desirable in it being at least one substance chosen from the group which consists of the oxide of an alkaline earth metal, halide of an alkaline earth metal, the oxide of a rare earth metal or halide of a rare earth metal, the organic complex of an alkali metal, an organic complex of an alkaline earth metal, and an organic complex of a rare earth metal.

[0025] As a still more concrete desirable reducing dopant For example, Na (work function: 2.36eV), K (work function: 2.28eV), At least one alkali metal chosen from the group which consists of Rb (work function: 2.16eV) and Cs (work function: 1.95eV), Or at least one alkaline earth metal chosen from the group which consists of Ca (work function: 2.9eV), Sr (work function: 2.0-2.5eV), and Ba (work function: 2.52eV) is mentioned, and especially a thing of 2.9eV or less has a desirable work function. an among these more desirable reducing dopant is at least one alkali metal chosen from the group which consists of K, Rb, and Cs, and is Rb or Cs still more preferably -- most -- good -- it is better \*\* Cs.

[0026] Especially these alkali metals have high reduction capability, and the improvement in luminescent brightness and reinforcement in an organic EL device are attained by comparatively little addition to an electron injection region. Moreover, the combination of these two or more sorts of alkali metals also has a desirable work function as a reducing dopant of 2.9eV or less, and it is desirable that it contained Cs especially that it combines, for example, is the combination of Cs, Na, Cs, K and Cs, Rb or Cs, and Na and K. By containing combining Cs, reduction capability can be demonstrated efficiently and the improvement in luminescent brightness and reinforcement in an organic EL device are attained by the addition to an electron injection region. Besides an alkali metal, moreover, alkali metal chalcogenide, alkaline earth metal chalcogenide, Even if it uses at least one metallic

compounds chosen from the group which consists of halide of an alkali metal, and halide of an alkaline earth metal, the same effect is acquired, and the same effect is acquired even if it uses an alkali metal organic complex and an alkaline earth metal organic complex.

[0027] The organic EL device of this invention may form further the electronic injection layer which consists of an insulator and a semiconductor between a cathode and an organic layer. Thereby, leak of electric current can be prevented effectively and electron injection nature can be raised. It is desirable to use at least one metallic compounds chosen from the group which consists of halide of alkali metal chalcogenide, alkaline earth metal chalcogenide, and an alkali metal and halide of an alkaline earth metal as such an insulator. If the electronic injection layer consists of these alkali metal chalcogenide etc., electron injection nature can be raised further. As alkali metal chalcogenide, they are mentioned by  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ , and  $\text{NaO}$ , and, for example as alkaline earth metal chalcogenide For example, they are mentioned by  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{BaS}$ , and  $\text{CaSe}$ , and as halide of an alkali metal For example,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , etc. are mentioned, and fluorides, such as  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ , and  $\text{BeF}_2$ , and halide other than a fluoride are mentioned as halide of an alkaline earth metal, for example.

[0028] Moreover, as a semiconductor which constitutes an electronic transportation layer, kind independent, such as an oxide, a nitride, or an oxidation nitride, or two or more sorts of combination containing at least one element of Ba, Ca, Sr and Yb, aluminum, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb, and Zn are mentioned, for example. Moreover, it is desirable that the inorganic compound which constitutes an electronic transportation layer is a microcrystal or an amorphous insulating thin film. Since a more homogeneous thin film will be formed if the electronic transportation layer consists of these insulating thin films, pixel defects, such as a dark spot, can be decreased. In addition, as such an inorganic compound, halide of the alkali metal chalcogenide, the alkaline earth metal chalcogenide, and the alkali metal which were mentioned above, halide of an alkaline earth metal, etc. are mentioned.

[0029] The electronic injection layer in the organic EL device of this invention can be produced by the thin film-ized method a vacuum deposition method, a spin coat method, the cast method, the LB method, etc. are well-known, for example, and can form this quinoxaline derivative. The thickness as an electronic injection layer is usually 5nm - 5 micrometers, although there is no restriction in particular. An electronic injection layer may consist of one layer which consists of a kind or two sorts or more of electron injection material, and may laminate the electronic injection layer which turns into said electronic injection layer from the compound of another kind. Furthermore, p type which is an inorganic substance - Si, p type - The inorganic semiconductor which can use the electron injection material of the hole injection material of  $\text{SiC}$ , n type  $\alpha\text{-Si}$ , and n type  $\alpha\text{-SiC}$  for an electronic injection layer, for example, is indicated by international publication WO90/05998 is mentioned.

[0030] Next, the suitable example which produces the organic EL device of this invention is explained. If the method of producing the organic EL device which consists of the aforementioned anode / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode as an example is explained 1 micrometer or less of thin films which consist of desired electrode material, for example,



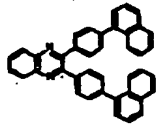
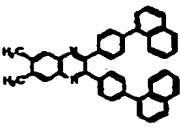
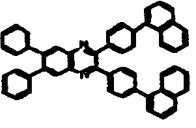
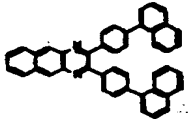
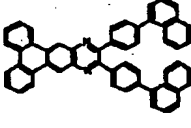
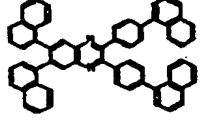
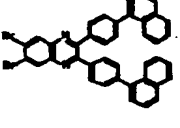
substance for anodes, are made to form by methods, such as vacuum evaporation and sputtering, on a suitable substrate, first, so that it may become the thickness of the range of 10-200nm preferably, and an anode is produced. Next, the thin film which consists of material of the hole injection layer which is element material, a luminous layer, and an electronic injection layer is made to form on this.

[0031] Although there are a spin coat method, the cast method, vacuum deposition, etc. like the above as the method of this thin-film-izing, the point of a homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole to a vacuum deposition method is desirable. [ when adopting a vacuum deposition method as thin film-ization, the vacuum evaporation condition changes with the kind of compound to be used, the crystal structure made into the purpose of a molecule deposited film, meeting structures, etc., but ] It is desirable to choose suitably generally in the combustion boat cooking temperature of 50-400 degrees C, the degree of vacuum of  $10^{-6}$  to ten - three Pa, the evaporation rate of 0.01-50nm/second, substrate temperature-50-300 degree C, and the range of 5nm - 5 micrometers of thickness. A desired organic EL device is obtained after formation of these layers by making the thin film which consists of a substance for cathodes on it form by methods, such as vacuum evaporation and sputtering, so that 1 micrometer or less may become the thickness of the range of 50-200nm preferably, and preparing a cathode. In addition, in production of this organic EL device, it is also possible to make a production order reverse and to produce it in order of a cathode, an electronic injection layer, a luminous layer, a hole injection transportation layer, and an anode.

[0032] moreover, as the production method of the element which consists of the anode / a luminous layer / a cathode made to pinch in the form where it made inter-electrode [ a pair of ] mix a hole injection layer, a luminous layer, and an electronic injection layer For example, [ apply / the solution which forms the thin film which consists of a substance for anodes on a suitable substrate, and consists of binders, such as hole injection material, a luminescent material, electron injection material, polyvinyl carbazole, polycarbonate, polyarylate, polyester, and polyether etc. ] Or a thin film is made to form with a dip coating method from this solution, it is considered as a luminous layer, and there is a thing which makes the thin film which consists of a substance for cathodes form on it. The vacuum deposition of the element material which turns into material of a luminous layer or an electronic injection layer further may be carried out, and the thin film which consists of a substance for cathodes on it may be made to form on the produced luminous layer here.

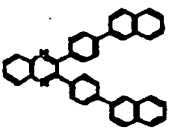
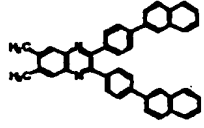
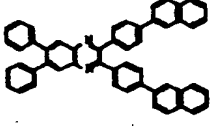
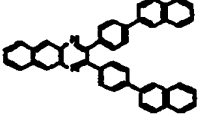
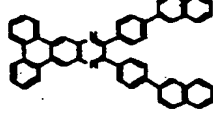
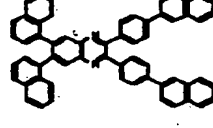
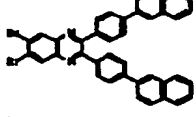
[0033] Thus, luminescence can be observed, if + is impressed for an anode and it impresses about voltage 3-50V for a cathode as polarity of -, in impressing direct current voltage to the obtained organic EL device. Moreover, even if it impresses voltage by reverse polarity, luminescence is not produced at all, without electric current flowing. Furthermore, in impressing alternating voltage, only when a positive electrode becomes + and a negative electrode changes into the state of -, it emits light. In addition, the wave of the Alternating Current to impress is arbitrary and good. Although the example of representation of a quinoxaline derivative expressed with the general formula (I) of this invention is illustrated below, this invention is not restricted at all by these examples.

[Formula 3]

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	

[0034]

[Formula 4]

(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	

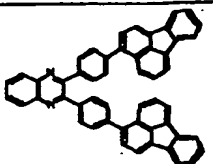
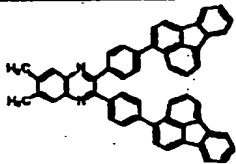
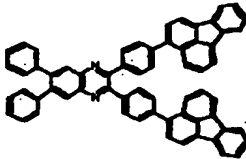
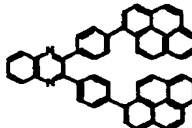
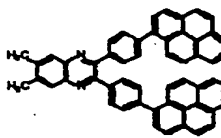
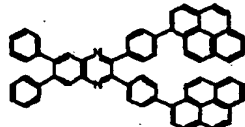
[0035]

[Formula 5]

(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

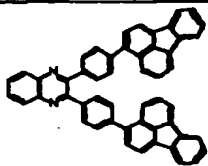
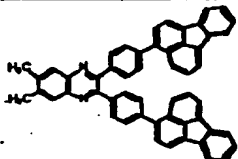
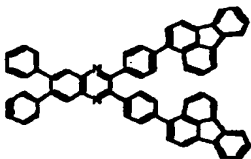
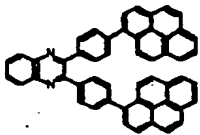
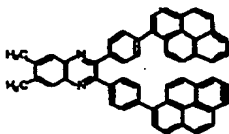
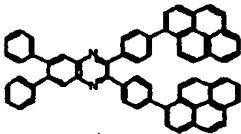
[0036]

[Formula 6]

(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	

[0037]

[Formula 7]

(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

[0038]

[Example] Next, this invention is explained in more detail using an example.

The synthetic example 1 (compound (1))

- The synthesis 4 of 2 and 3-bis(4'-bromo phenyl) quinoxaline, the 4'-dibromo benzyl 5.0g (14mmol), 1, and 2-phenylenediamine 1.5g (14mmol) Under an argon gas atmosphere, heating flowing back was carried out in 20ml of ethanol for 3.5 hours. After termination of a reaction, it filters, the obtained crystal is washed by ethanol, and it is the 2 and 3-bis(4'-bromo phenyl) quinoxaline 5.5g (93% of yield). It obtained.
- The synthesis 2 of a compound (1), and 3-bis(4'-bromo phenyl) quinoxaline 2.0g (4.5 mmol), 2.0g (12mmol) of 1-naphthalene boron acids, and tetrakis (triphenyl phosphine) palladium 0.21g under an argon gas atmosphere It melts to 50ml of 1 and 2-dimethoxyethane, and they are 20ml of 2.0M sodium carbonate aqueous solutions. (40mmol) In addition, heating flowing back was carried out for 7

hours. After termination of a reaction, it filters, toluene and water wash, and it is 1.8g (75% of yield) about the end of yellowish-white color powder. It obtained. This thing is a mass spectrum (MS). As a result of analysis, it was said compound (1) and was M/S=534 to molecular weight 534.21. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),7.3-7.6(m,12H),7.7-8.0(m,12H),8.26(m,2H) [0039] synthetic example 2 (compound (8))

- It is compound (8)2.1g (87% of yield) similarly except having used 2-naphthalene boron acid instead of 1-naphthalene boron acid in the synthetic synthesis example 1 of a compound (8). It obtained. As a result of MS analysis, this thing was said compound (8) and was M/S=534 to molecular weight 534.21. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),7.48(m,2H),7.6-7.9(m,22H),8.22(m,2H) [0040] synthetic example 3 (compound (2))

- The synthesis 4 of 1, 2-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl)-ethane 1, and 2-dione, and 4'-dibromo benzyl 2.0g (5.4mmol), 2.4g (14mmol) of 1-naphthalene boron acids and tetrakis (triphenyl phosphine) palladium 0.25g were melted in 50ml of toluene under an argon gas atmosphere, and 20ml of 2.0M sodium carbonate aqueous solutions were added. And heating flowing back was carried out for 4 hours. After having filtered, isolating the organic layer preparatively after termination of a reaction and making it dry with anhydrous sodium sulfate, the solvent was distilled off under the reduced pressure. The obtained crystal is washed by ethanol and they are 1, 2-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl)-ethane 1, and 2-dione 2.5g (99% of yield). It obtained.

- the synthesis 1 of a compound (2), 2-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl)-ethane 1, 2-dione 3.1g (6.8 mmol), 4, the 5-dimethyl 1, and 2-phenylenediamine 0.92g (6.8mmol) \*\* Heating flowing back was carried out in 30ml of ethanol for 6 hours. After termination of a reaction, it filters, the obtained crystal is washed by ethanol, and it is compound (2)2.7g (72% of yield). It obtained. As a result of MS analysis, this thing was said compound (2) and was M/S=562 to molecular weight 562.24. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),2.54(s,6H),7.3-8.0(m,24H) [0041] synthetic example 4 (compound (4))

- It is compound (4)3.4g (95% of yield) similarly except having used 2 and 3-diamino naphthalene instead of 4, the 5-dimethyl 1, and 2-phenylenediamine in the synthetic synthesis example 3 of a compound (4). It obtained. As a result of MS analysis, this thing was said compound (4) and was M/S=634 to molecular weight 634.24. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),7.3-7.7(m,14H),7.8-8.0(m,10H),8.15(m,2H),8.8(s,2H) [0042] synthetic example 5 (compound (5))

- It is compound (5)3.5g (82% of yield) similarly except having used 9 and 10-diamino naphthalene instead of 4, the 5-dimethyl 1, and 2-phenylenediamine in the synthetic synthesis example 3 of a compound (5). It obtained. As a result of MS analysis, this thing was said compound (5) and was M/S=634 to molecular weight 634.24. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),7.4-7.7(m,10H),7.8-8.1(m,18H),8.75(m,2H) [0043] synthetic example 6 (compound (3))

- The synthesis 1 of 6, 7-dibromo 2, and 3-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl) quinoxaline, 2-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl)-ethane 1, and 2-dione 2.0g (2.9mmol), 4, 5-dibromo 1, and 2-phenylenediamine 1.1g (4.3mmol) \*\* Heating flowing back was carried out in 20ml of ethanol for 24 hours. After termination of a reaction, it filters, the obtained crystal is washed by ethanol, and they are 6, 7-dibromo 2, and 3-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl) quinoxaline 2.8g (99% of yield). It obtained.

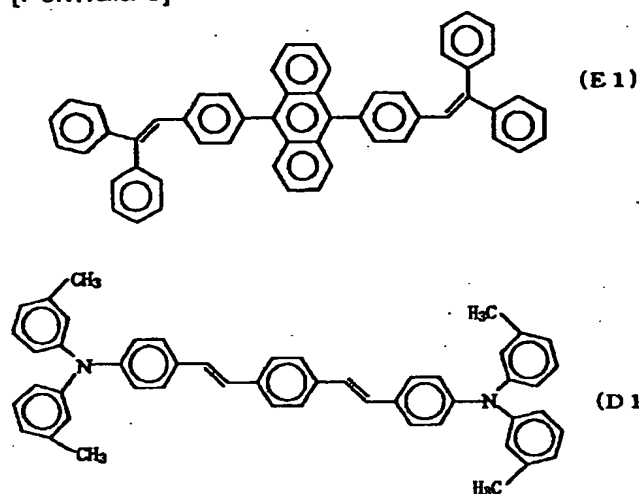
- The synthesis 6 of a compound (3), 7-dibromo 2, 3-\*\*\*\*- (4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl) quinoxaline 2.8g (40mmol), 1.3g (11mmol) of phenyl boron acids, and dichlorobis (triphenyl phosphine) palladium 0.13g Under an argon gas atmosphere, it melted to 30ml of 1 and 2-dimethoxyethane, and 15ml of 2.0M sodium carbonate aqueous solutions were added, and heating flowing back was carried out for 6 hours. After having filtered, isolating the organic layer preparatively after termination of a reaction and making it dry with anhydrous sodium sulfate, the solvent was distilled off under the reduced pressure. The obtained crystal is washed by ethanol and it is compound (3) 2.6g (94% of yield). It obtained. As a result of MS analysis, this thing was a compound (3) and was M/S=686 to molecular weight 686.27. Moreover, they were the following results when NMR measurement was performed. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,TMS),7.1-7.3(m,10H),7.3-7.6(m,10H),7.7-8.0(m,12H),8.34(s,2H) [0044] After performing ultrasonic cleaning for the glass substrate with an ITO transparent electrode of 75mm x 125mm of application examples x1.1mm thickness (made by a JIOMA tick company) for 5 minutes in isopropyl alcohol, UV ozone washing was performed for 30 minutes. Equip the substrate holder of a vacuum evaporation system with the glass substrate with a transparent electrode line after washing, and cover said transparent electrode on the field of the side in which the transparent electrode line is formed first. It carries out and is the N and N'-screw (N and N'-diphenyl 4-aminophenyl) of 60nm of thickness. - N and N-diphenyl 4, and the - diamino 1 and a 4'1'-biphenyl film (TPD232 film) were formed. This TPD232 film functions as a hole injection layer. Next, the 4 and 4'-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl film (NPD film) of 20nm of thickness was formed on this TPD232 film. This NPD film functions as a positive hole transportation layer. Furthermore, on this NPD film, the following host material (E1) of 40nm of thickness was vapor-deposited, and membranes were formed. The following amine compound (D1) which has a styryl machine was simultaneously vapor-deposited by the bulk density 3:40 to (E1) as an illuminant child. This film functions as a luminous layer. 6 and the 7-dimethyl 2 of 10nm of thickness, and 3-bis(4-naphthalene 1-\*\*\*\*- phenyl)-quinoxaline (DMNPQ) were formed filmy on this film. A DMNPQ film functions as an electronic injection layer. then, Li (the source of Li: made by a SAESU getter company) and DMNPQ which are a reducing dopant -- duality -- it was made to vapor-deposit and the DMNPQ:Li film (10nm of thickness) was formed as an electronic injection layer (cathode). On this Alq:Li film, Metal aluminum was made to vapor-deposit, metal cathode was formed, and the organic EL device was manufactured. As for this element, the blue light of luminescent brightness 118 cd/m<sup>2</sup> and luminous efficiency 9.95 cd/A was obtained with the direct current voltage 6.0V. Initial 1000 cd/m<sup>2</sup> When the fixed electric current drive was



performed, it was time [ to halve luminance ] (reduction-by-half life) 2000 hours (initial 500 cd/m<sup>2</sup> conversion 4000 hours). These results are shown in Table 1.

[0045]

[Formula 8]



[0046] In the application example 2 application example 1, it is 2 and 3-bis(4-naphthalene 1-\*\*\*\*-phenyl)-quinoxaline instead of DMNPQ. (NPQ1) The organic EL device was similarly manufactured except having used. Moreover, except having considered it as the direct current voltage 7.5V, like the application example 1, luminescent brightness, luminous efficiency, and a reduction-by-half life are measured, and the result of having observed the luminescence color is shown in Table 1.

[0047] In the application example 3 application example 1, it is 2 and 3-bis(4-naphthalene 2-\*\*\*\*-phenyl)-quinoxaline instead of DMNPQ. (NPQ2) The organic EL device was similarly manufactured except having used. Moreover, except having considered it as the direct current voltage 6.5V, like the application example 1, luminescent brightness, luminous efficiency, and a reduction-by-half life are measured, and the result of having observed the luminescence color is shown in Table 1.

[0048] In the comparative example 1 application example 1, the organic EL device was similarly manufactured instead of DMNPQ except having used 2, 3, 6, and 7-tetra-phenyl quinoxaline (TPQ). This element is the direct current voltage 15.0V, and, as for the luminescence maximum wavelength, the blue light of 475nm, the luminescent brightness of 88cds/m<sup>2</sup>, and luminous efficiency 0.1 cd/A was obtained. Initial 500 cd/m<sup>2</sup> When the fixed electric current drive was performed, after energization, it stops having emitted light in 24 hours, and the short circuited place had produced. This is because TPQ crystallized. These results are shown in Table 1.

[0049]

[Table 1]

表

	電子注入層 の材料	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (初期500cd/m <sup>2</sup> 換算)
応用実施例1	DMNPQ	6.0	1.20	118	9.95	4000
応用実施例2	NPQ1	7.5	2.50	135	5.40	2000
応用実施例3	NPQ2	6.5	2.50	144	5.76	2000
比較例1	TPQ	15.0	18.3	88	0.1	24時間で発 光せず、短 絡が生じた

[0050]

[Effect of the Invention] As explained to details above, the new quinoxaline derivative of this invention is a new compound useful as a composition component of an organic EL device. by an organic compound layer's boiling this quinoxaline derivative further at least, and using it, high-intensity-izing of an organic EL device, high-luminous-efficiency-izing, and the long-term stabilization by the adhesion improvement of an electrode are possible.

---

[Translation done.]